

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/060937 A1(51) 国際特許分類⁷: C08F 8/44, C08L 23/08,
C08J 5/18, B32B 25/04 // C08L 23:26

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016630

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-379677
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045
東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鼎 健太郎
(KANAE, Kentarou) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央
区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo
(JP). 早川 俊之 (HAYAKAWA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号
JSR株式会社内 Tokyo (JP). 田中 実 (TANAKA, Mi-
noru) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目
6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 森川 明彦
(MORIKAWA, Akihiko) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中
央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo
(JP).(74) 代理人: 大井 正彦 (OHI, Masahiko); 〒101-0052 東京都
千代田区神田小川町三丁目6番地1 栄信ビル Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CA, CN, KR, MX, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OLEFINIC THERMOPLASTIC ELASTOMER SHEET, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND LAMINATES

(54) 発明の名称: オレフィン系熱可塑性エラストマーシートおよびその製造方法並びに積層体

(57) Abstract: An olefinic thermoplastic elastomer sheet which is equivalent to current olefinic thermoplastic elastomer sheets in rubber elasticity, flexibility, and fabrication quality and exhibits good mechanical characteristics, particularly excellent mar resistance; a process for producing the same; and laminates comprising the sheet as the surface layer. The sheet is made from an elastomeric material which comprises both an olefinic random copolymer obtained by copolymerizing ethylene with an α -olefin having 3 to 10 carbon atoms, an unsaturated monomer having a functional group, and, if necessary, a nonconjugated diene, and a metal ion for crosslinking the random copolymer.(57) 要約: 従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートと同様のゴム弾性、柔軟性および成形加工性を有し、しかも、機械的特性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーシートおよびその製造方法並びにこのシートよりなる表層を有する積層体が開示されている。本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、エチレン、炭素数が3~10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体と、このオレフィン系ランダム共重合体を架橋するための金属イオンとを含有するエラストマー材料よりなる。

WO 2004/060937 A1

明 細 書

オレフィン系熱可塑性エラストマーシートおよびその製造方法並びに積層体

技 術 分 野

本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマーシートおよびその製造方法並びにこのシートよりなる表層を有する積層体に関し、さらに詳しくはゴム弾性、柔軟性、機械的物性、耐傷付性、成形加工性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーシートおよびその製造方法並びに積層体に関する。

背 景 技 術

オレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、耐熱性、耐候性および耐寒性に優れたものであること、熱可塑性樹脂と同様の方法により成形することが可能であること、リサイクルが可能であること、比較的安価なものであることなどの特長を有することから、例えば自動車用内装表皮材として広く利用されているポリ塩化ビニルシートや、種々の分野で利用されている加硫ゴムシートの代替シートとして注目されている。

そして、オレフィン系熱可塑性エラストマー材料としては、オレフィン系樹脂とオレフィン系共重合ゴムとを混合してなるもの、オレフィン系樹脂とオレフィン系共重合ゴムとを、架橋剤によって部分的に架橋させてなるものなどが知られている（例えば下記先行文献1参照）。

しかしながら、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、耐表面傷付性（耐傷付性）が低いものであるため、例えばインナーパネル、コンソールボックス等の耐傷付性が必要とされる自動車内装用表皮材としては、不適なものである、という問題がある。

先行文献1：特開2000-26668号公報

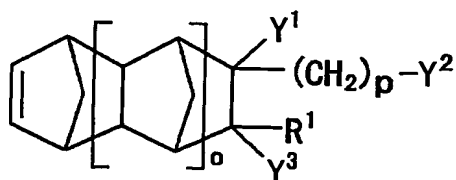
発 明 の 開 示

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートと同様のゴム弾性、柔軟性および成形加工性を有し、しかも、機械的特性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーシートおよびその製造方法並びにこのシートよりなる表層を有する積層体を提供することにある。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体と、このオレフィン系ランダム共重合体を架橋するための金属イオンとを含有するエラストマー材料よりなることを特徴とする。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートにおいては、前記官能基を有する不飽和単量体が、下記一般式(1)で表される官能性環状化合物であることが好ましい。

一般式(1)



[一般式(1)において、R¹は、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、Y¹、Y²およびY³は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基または-COOHを示し、Y¹、Y²およびY³のうち少なくとも一つは-COOHであり、また、Y¹、Y²およびY³のうち2つ以上が-COOHである場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物(-CO-(O)-CO-)であってもよい。oは0～2の整数であり、pは0～5の整数である。]

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートにおいては、前記エラストマー材料は、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーおよびゴムから選ばれ

た高分子化合物、および／または軟化剤をさらに含有するものであってもよい。

また、厚みが10 μm ～2 cmであることが好ましい。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートの製造方法は、上記のエラストマー材料を、押出法、カレンダー成型法、溶剤キャスト法、射出成型法、真空成型法、パウダースラッシュ成型法または加熱プレス法によって成形することを特徴とする。

本発明の積層体は、上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートよりなる表層を有することを特徴とする。

本発明の積層体においては、下層が、ゴム、プラスチック、熱可塑性エラストマー、ガラス、金属、布および木材からなる群から選ばれた材料よりなることが好ましい。

発 明 の 効 果

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートと同様のゴム弾性、柔軟性および成形加工性を有し、しかも、機械的特性が良好で、特に耐傷付性に優れたものであり、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成型、真空成形、パウダースラッシュ成形、積層成形、カレンダー成形等の熔融成形法や溶剤キャスト法によって容易に得ることができるものである。

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、他の材料との接着性が良好であるため、他の材料よりなる下層の表面に一体的に積層された積層体とすることが容易である。

従って、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートおよびこのシートよりなる表層を有する積層体は、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーが使用されている自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックス等の内外装表皮材、ウエザーストリップ等、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船

舶用のシール材および内外装表皮材等、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材等、一般機械・装置用のシール材等、弱電部品のパッキン、表皮、あるいはハウジング等、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置等のフラットパネルディスプレイ（FPD）製造工程の保護フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品にも幅広く利用することができる。

また、本発明の製造方法によれば、上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを有利に製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、少なくともエチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、および官能基を有する化合物が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体（以下、「特定の官能基含有共重合体」という。）と、この特定の官能基含有共重合体を架橋するための金属イオンとを含有するエラストマー材料よりなるものである。

本発明において、「シート」という用語は、一般に『シート』と称されるものの他に『フィルム』と称されるものを含む用語である。

[特定の官能基含有共重合体]

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを構成する特定の官能基含有共重合体においては、必須の単量体成分としてエチレンが用いられる。

エチレンの使用割合は、単量体成分全体の35～94.99モル%であることが好ましく、より好ましくは40～89.99モル%、特に好ましくは45～84.99モル%である。

エチレンの使用割合が35モル%未満である場合には、後述する官能性環状化合物を共重合することが困難となることがある。一方、エチレンの使用割合が94.99%を超える場合には、熱可塑性エラストマーシートとして必要なゴム弾

性を得ることが困難となることがある。

また、特定の官能基含有共重合体においては、必須の単量体として炭素数が3～10の α -オレフィン（以下、「特定の α -オレフィン」という。）が用いられる。炭素数が10以下の α -オレフィンを用いることにより、当該 α -オレフィンとそれ以外の単量体との共重合性が良好となる。

特定の α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン-1，1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができる。これらの中では、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテンがさらに好ましい。

これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

特定の α -オレフィンの使用割合は、単量体成分全体の5～50モル%であることが好ましく、より好ましくは10～45モル%、特に好ましくは15～40モル%である。

特定の α -オレフィンの使用割合が5モル%未満である場合には、熱可塑性エラストマーシートとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。一方、特定の α -オレフィンの使用割合が50モル%を超える場合には、得られる熱可塑性エラストマーシートは耐久性が低いものとなることがある。

さらに、特定の官能基含有共重合体においては、必須の単量体成分として、金属イオンと架橋し得る官能基を有する不飽和単量体（以下、「官能基含有不飽和単量体」という。）が用いられる。この官能基含有不飽和単量体は、官能基としてカルボキシル基、水酸基、エポキシ基またはスルホン酸基を有するものが好ましい。

このような官能基含有不飽和単量体としては、上記一般式（1）で表される官能性環状化合物（以下、「特定の官能性環状化合物」という。）を用いることが好ましい。

特定の官能性環状化合物を示す一般式（1）において、 R^1 は、水素原子また

は炭素数1～10の炭化水素基であり、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基または $-COOH$ であり、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち少なくとも一つは $-COOH$ である。また、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち2つ以上が $-COOH$ である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物($-CO-(O)-CO-$)であってもよい。

ここで、炭素数1～10の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を挙げることができる。

また、繰返し数 o は0～2の整数である。この繰返し数 o が3以上である場合には、当該環状化合物を他の単量体と共重合させることが困難となることがある。また、繰返し数 p は0～5の整数である。

このような特定の官能性環状化合物は、シクロペンタジエンと官能基含有不飽和化合物とをディールス・アルダー反応によって縮合させることにより製造することができる。

特定の官能性環状化合物の具体例としては、

5, 6-ジメチル-5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5, 6-ジエチル-5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5, 6-ジメチル-5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5, 6-ジエチル-5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-エチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン

、
 5-エチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン
 、
 8, 9-ジメチル-8, 9-ジカルボキシーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセン、
 8, 9-ジエチル-8, 9-ジカルボキシーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセン、
 8-メチル-8-カルボキシーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセン、
 8-エチル-8-カルボキシーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセン等を挙げることができる。

官能基含有不飽和単量体の使用割合は、単量体成分全体の0. 01～5モル%であることが好ましく、より好ましくは0. 01～4モル%である。

官能基含有不飽和単量体の使用割合が0. 01モル%未満である場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、架橋密度が低く、機械的強度および耐傷付性が低いものとなりやすい。一方、官能基含有不飽和単量体の使用割合が5モル%を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、架橋密度が高すぎ、流動性が低下する恐れがあるため、好ましくない。

特定の官能基含有共重合体においては、上記の必須の単量体成分以外に、任意の単量体成分として非共役ジエンを用いることができる。

この非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン等の直鎖の非環状ジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、5, 7-ジメチルオクター-1, 6-ジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、7-メチルオクター-1, 6-ジエン、ジヒドロミルセン等の分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプター-2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネ

ン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等の脂環式ジエン等を挙げることができる。これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

非共役ジエンの使用割合は、全単量体成分の0~10モル%であることが好ましい。この共役ジエンの使用割合が10モル%を超える場合には、得られる熱可塑性エラストマーシートは耐久性が低いものとなることがある。

特定の官能基含有共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量 M_w が、通常1,000~3,000,000、好ましくは3,000~1,000,000、さらに好ましくは5,000~700,000である。

また、特定の官能基含有共重合体は、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレート(MFR)が、0.01~100g/10minであることが好ましく、より好ましくは0.05~50g/10minである。

また、特定の官能基含有共重合体は、ガラス転移温度は-90~50℃、特に-70~10℃であることが好ましい。

また、特定の官能基含有共重合体は軟化剤が重合時に添加された油展ポリマーであつてもよい。

[金属イオン]

本発明に用いられる金属イオンは、特定の官能基含有共重合体における官能基に対してイオン結合することにより、当該特定の官能基含有共重合体の分子間に架橋構造を形成するものである。このような金属イオンとしては、リチウム、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、セ

シウム、ストロンチウム、ルビジウム、チタン、亜鉛、銅、鉄、錫、鉛、ジルコニウムなどの周期表第 I ~ VIII 族の金属のイオンを挙げることができる。これらの中では、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉄、ジルコニウム、カルシウム、チタン、鉛の金属イオンが好ましい。

〔その他の成分〕

本発明のオレフィン系熱可塑性シート形成するエラストマー材料には、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーおよびゴムから選ばれた高分子化合物を含有させることができる。

かかる高分子化合物としては、特定の官能基含有共重合体以外のものであれば、特に限定されず種々のものを用いることができ、その具体例としては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン塩化ビニル重合体、エチレンビニルアルコール重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1 樹脂、ポリスチレン、ABS 樹脂、ACS 樹脂、AS 樹脂、AES 樹脂、ASA 樹脂、MBS 樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴムおよびその水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムおよびその水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソprene ゴムおよびその水添物、イソprene ゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソprene ゴムおよびその水添物、スチレン・イソprene ゴム

の水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴム、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチックー1, 2ポリブタジエン、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソpreneブロック共重合体の水添物、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーが挙げられ、特にポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴムの水添物、およびブタジエンゴムの水添物が好ましい。これらの高分子化合物は、一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いることができる。

高分子化合物の使用割合は、特定の官能基含有共重合体100重量部に対し、300重量部以下、好ましくは1～200重量部である。

また、エラストマー材料には、軟化剤を含有させることができる。

この軟化剤は、特定の官能基含有共重合体を得るための単量体溶液中に添加されてもよく、また、エラストマー材料を調製する際にまたはシートを製造する際に添加されてもよい。

かかる軟化剤としては、通常用いられるゴム用軟化剤であれば特に限定されず、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系の鉱物油系炭化水素、および、ポリブテン系、ポリブタジエン系等の低分子量の炭化水素等が挙げられる。これらの中では、鉱物油系炭化水素が好ましく、また、重量平均分子量で300～2,000、特には500～1,500の分子量を有するものが好ましい。

鉱物油系炭化水素からなるゴム用軟化剤は、一般に、芳香族系炭化水素、ナフテン系炭化水素およびパラフィン系炭化水素の三者の混合物であって、パラフィン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30～45%のものがナフテン系オイル、芳香族系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30%以上のものが芳香族

系オイルとして、それぞれ分類されている。本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、特に水添パラフィン系のものが好ましい。また、鉱物油系炭化水素は、40℃の動粘度が20～800 cSt、特に50～600 cStであるものが好ましく、また、流動点が-40～0℃、特に-30～0℃であるものが好ましい。

軟化剤の使用割合は、特定の官能基含有共重合体100重量部に対し、100重量部以下、好ましくは1～67重量部である。

更に、エラストマー材料には、必要に応じて各種添加剤、例えば滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤、防菌・防かび剤、分散剤、可塑剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンプラックなどの着色剤、顔料、フェライトなどの金属粉末、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの有機繊維、複合繊維、チタン酸カリウムウイスキーなどの無機ウイスキー、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナ、アルミナシリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、ポリマービーズなどの充填剤またはこれらの混合物、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉、木粉などの充填剤、低分子量ポリマーなどを含有させることができる。

[エラストマー材料]

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを構成するエラストマー材料は、以下のようにして製造することができる。

先ず、エチレン、特定の α -オレフィン、官能基含有不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなる特定の官能基含有共重合体を製造する。

特定の官能基含有共重合体の具体的な製造方法としては、特に限定されないが、特開2001-247629号公報に記載された方法を好適に利用することができる。

次いで、特定の官能基含有共重合体（以下、「（A）成分」ともいう。）と、これを架橋するための金属イオンを供給する金属化合物（以下、「（B）成分」ともいう。）と、必要に応じて用いられるその他の成分とを、（A）成分と（B）成分とにより架橋構造が形成され得る適宜の条件下に混合することにより、エラストマー材料が得られる。

（B）成分を構成する金属化合物としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩、有機金属化合物および1価のカルボン酸の金属塩などを用いることができる。

（B）成分として用いられる金属酸化物の具体例としては、CuO、MgO、BaO、ZnO、Al₂O₃、Fe₂O₃、SnO、CaO、TiO₂などが挙げられる。

また、（B）成分として用いられる金属水酸化物の具体例としては、LiOH、NaOH、KOH、Cu(OH)₂、Cu₂O(OH)₂、Mg(OH)₂、Mg₂O(OH)₂、Ba(OH)₂、Zn(OH)₂、Sn(OH)₂、Ca(OH)₂などが挙げられる。

また、（B）成分として用いられる有機金属化合物の具体例としては、有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物、有機リン化合物、有機ホウ素化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ガリウム化合物、有機スズ化合物、有機マグネシウム化合物、有機テルル化合物、有機インジウム化合物、有機亜鉛化合物、有機バナジウム化合物などが挙げられる。

また、（B）成分として用いられる1価のカルボン酸の金属塩としては、当該カルボン酸が炭素数3～23のものであることが好ましい。かかるカルボン酸の具体例としては、プロピオン酸、アクリル酸、酪酸、メタクリル酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、ナフテン酸、安息香酸などが挙げられる。

これらの金属化合物は、（A）成分である特定の官能基含有共重合体に対する分散性を高めるために、シランカップリング剤や高級脂肪酸で処理されたもので

あってもよい。

これらの金属化合物は、1種単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

(B)成分として用いられる金属化合物の使用割合は、(A)成分である特定の官能基含有共重合体100重量部に対し、通常0.1～20重量部、好ましくは0.2～15重量部、特に0.5～10重量部である。この割合が0.1重量部未満である場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、架橋密度が低く、機械的強度および耐傷付性が低いものとなやすい。一方、この割合が20重量部を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、架橋密度が高すぎ、流動性が低下する恐れがあるため、好ましくない。

上記の(A)成分、(B)成分および必要に応じて用いられるその他の成分を混合・架橋する方法としては、各成分の溶液または分散液を調製し、これらを混合する方法、一般的に使用される熔融混練装置を用いる方法など、種々の方法を利用することができるが、安定した特性を有するエラストマー材料が得られる点で、加熱下に混合する方法が好ましく、具体的には、以下の(I)および(II)の方法を挙げることができる。

(I)適宜の溶媒中に(A)成分である特定の官能基含有共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に(B)成分である金属化合物を溶解または分散した溶液または分散液と、高分子化合物(以下、「(C)成分」ともいう。)および軟化剤(以下、「(D)成分」ともいう。)等の必要に応じて用いられるその他の成分を溶解または分散した溶液または分散液とを、加熱下に混合して架橋する、或いは適宜の溶媒中に、(A)成分を溶解すると共に(B)成分と(C)成分および(D)成分等の必要に応じて用いられるその他の成分とを溶解若しくは分散しながらまたは溶解若しくは分散した後に加熱する方法。

(II)(A)成分である特定の官能基含有共重合体と、(B)成分である金属化合物と、(C)成分および(D)成分等の必要に応じて用いられるその他の成分とを混合し、得られた混合物に対して動的熱処理を施して架橋する方法。

上記（I）の方法に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、特定の官能基含有共重合体が容易に溶解する点で、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類およびこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。

また、用いられる（B）成分の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、（B）成分を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、また、（B）成分を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよい。

用いられる（C）成分および（D）成分の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、（C）成分および（D）成分を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、（C）成分および（D）成分を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよく、或いは、溶媒を除去した後に（C）成分および（D）成分を添加して、これらを動的熱処理してもよい。

溶液中における特定の官能基含有共重合体の割合は、0.1～60重量%であることが好ましく、より好ましくは0.2～50重量%である。

溶液または分散液中における（B）成分および活性剤の割合は、両者の合計で0.01～60重量%であることが好ましく、より好ましくは0.05～50重量%である。

溶液または分散液の混合は、一般的に用いられる溶液攪拌装置によって行うことができ、混合する際の温度は、20℃以上であることが好ましく、より好ましくは30℃以上である。

また、溶液または分散液を混合する際には、架橋反応を促進するために、適宜の触媒を加えてもよい。

上記（II）の方法において、「動的熱処理」とは、剪断力を加える処理および加熱処理の両方を行う処理をいう。このような動的熱処理は、例えば、熔融混練装置を用いて行うことができる。この熔融混練装置は、バッチ式のものであって

も連続式のものであってもよい。溶融混練装置の具体例としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、ニーダー等のバッチ式溶融混練装置、一軸押出機、同方向回転型連続式二軸押出機、異方向回転型連続式二軸押出機等の連続式溶融混練装置を挙げることができる。

具体的な方法としては、下記の (II-1) および (II-2) の方法を挙げることができる。

(II-1) (A) 成分である特定の官能基含有共重合体と、(B) 成分である金属化合物と、(C) 成分および (D) 成分等の必要に応じて用いられるその他の成分とを含有する混合物に対し、二軸押出機によって連続的に剪断発熱による動的熱処理を施して架橋することにより、エラストマー材料を調製する方法。

(II-2) (A) 成分である特定の官能基含有共重合体と、(B) 成分である金属化合物と、(C) 成分および (D) 成分等の必要に応じて用いられるその他の成分とを含有する混合物に対し、バッチ式ニーダーによって剪断発熱による動的熱処理を施して架橋することにより、エラストマー材料を調製する方法。

動的熱処理における処理条件は、(A) 成分として用いられる特定の官能基含有共重合体の融点、(B) 成分として用いられる金属化合物の種類、(C) 成分として用いられる高分子化合物の融点、溶融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は $120 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 290^{\circ}\text{C}$ であり、処理時間は $20 \text{ 秒間} \sim 320 \text{ 分間}$ 、好ましくは $30 \text{ 秒間} \sim 25 \text{ 分間}$ である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で $10 \sim 20,000 / \text{sec}$ 、好ましくは $100 \sim 10,000 / \text{sec}$ である。

このようにして得られるエラストマー材料は、温度が 230°C で荷重が 10 kg の条件で測定されたメルトフローレート (MFR) が $0.5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以上、特に $1 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以上であることが好ましく、永久伸びが 30% 以下、特に 25% 以下であることが好ましく、デュロメータ A 硬度が 96 以下、特に 90 以下であることが好ましい。

[エラストマーシート]

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、上記のエラストマー材

料を成形することによって製造することができるが、前述の（A）成分、（B）成分および必要に応じて用いられるその他の成分を、（A）成分と（B）成分とにより架橋構造が形成され得る適宜の条件下に混合することにより、エラストマー材料を調製する工程と、成形工程とを単一の工程で行なうことによっても製造することができる。

成形方法としては、特に限定されず、例えば熱可塑性樹脂シートの成形方法として利用されている種々の方法を採用することができるが、押出成形法、カレンダー成型法、溶剤キャスト法、射出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法および加熱プレス法を好適に利用することができ、これらの中では、押出成形法、射出成形法、および溶剤キャスト法が特に好ましい。

押出成形法および射出成形法等の熔融成形法において、成形温度は、エラストマー材料を構成する特定の官能基含有共重合体および高分子化合物の融点、用いられる成形機の種類などに応じて適宜設定されるが、通常、120～350℃である。

溶剤キャスト法において、溶剤としては、エラストマー材料を溶解し得るものであれば特に限定されないが、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類およびこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。

溶剤キャスト法としては、適宜の溶媒中に各成分を溶解または分散し、得られる液をキャストして溶媒を除去した後、加熱架橋を行う方法、またはキャストした後に加熱することにより、溶媒の除去と架橋とを同時に行う方法、或いは、適宜の溶媒中に（A）成分である特定の官能基含有共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に（B）成分である金属化合物を溶解または分散した溶液または分散液と、（C）成分および（D）成分等の必要に応じて用いられるその成分を溶解または分散した溶液または分散液とを混合し、得られる混合液をキャストして溶

媒を除去した後、加熱架橋を行う方法、或いはキャストした後に加熱することにより、溶媒の除去と架橋とを同時に行う方法が挙げられる。

このようにして得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、厚みが $10\mu\text{m} \sim 2\text{cm}$ であることが好ましく、より好ましくは $20\mu\text{m} \sim 1\text{cm}$ である。

[積層体]

本発明の積層体は、上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートよりなる表層を有するものである。

この表層が形成される下層としては、ゴム、プラスチック、熱可塑性エラストマー、ガラス、金属、布および木材から選ばれた材料よりなるものを用いることができる。

ここで、ゴムとしては、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムなどが挙げられる。

プラスチックとしては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン塩化ビニル重合体、エチレンビニルアルコール重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、ポリウレタ

ン、ポリイミド、ポリ尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリブテン-1、メチルペンテン樹脂、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

熱可塑性エラストマーとしては、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、スチレン・ブタジエンゴムの水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムの水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソプレンゴムの水添物、イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソプレンゴムの水添物、スチレン・イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水添物などが挙げられる。

金属としては、ステンレス、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、鉛、錫や、自動車、船舶、家電製品等で使用されているニッケル-亜鉛合金、鉄-亜鉛合金、鉛-錫合金等の合金類などが挙げられる。

表層を形成する方法としては、前述のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを得るための成形方法を利用することができる。

押出成形法を利用する場合において、下層となる基材が熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーよりなるものであるときには、予め作製された基材の表面に、エラストマー材料を押出成形することによって表層を形成してもよいが、2台以上の押出機を1台の金型ダイスに接続し、一方の押出機に熱可塑性樹脂を供給すると共に他方の押出機にエラストマー材料を供給し、各押出機を同時に作動させることにより、金型ダイスの内部において、下層となる基材および表層を同時に成形してもよい。このような方法は、例えば特開2001-10418号公報

に記載されている。

また、射出成形法を利用する場合において、下層となる基材が熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーよりなるものであるときには、予め作製された基材を金型内に配置し、エラストマー材料を射出成形することによって表層を形成してもよいが、2台の射出成形機と1台の金型とを用い、一方の射出成形機にエラストマー材料を供給すると共に他方の他方の射出成形機に熱可塑性樹脂を供給し、2台の射出成形機を連続して作動させることにより、金型内において、下層となる基材および表層を連続して成形してもよい。

また、溶剤キャスト法を利用する場合において、下層となる基材がガラス、プラスチックまたは金属よりなるものであるときには、エラストマー材料が溶解または分散した溶液または分散液を、キャストして溶媒を除去した後、加熱・架橋を行うことにより、或いはキャストした後に加熱することによって溶媒の除去と架橋とを同時に行うことにより、積層体を製造してもよい。

[用途]

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートと同様のゴム弾性、柔軟性および成形加工性を有し、しかも、機械的特性が良好で、特に耐傷付性に優れたものであり、また、他の材料との接着性が良好であるため、他の材料よりなる下層の表面に一体的に積層された積層体とするが容易である。

従って、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートおよびこのシートよりなる表層を有する積層体は、上記のような特性を有することから、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートが使用されている自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックス等の内外装表皮材、ウエザーストリップ等、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材等、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材等、一般機械・装置用のシール材等、弱電部品のパッキング、表皮材あるいはハウジング等、

情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置等のフラットパネルディスプレイ（FPD）製造工程の保護フィルム、フラットパネルディスプレイ（FPD）保護フィルム、半導体の化学機械研磨用パッド（CMPパッド）、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品にも幅広く利用することができる。

〔実施例〕

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

また、下記の実施例および比較例において用いた各種の成分は以下の通りである。

〔オレフィン系ランダム共重合体〕

（１）特定の官能基含有系共重合体（A-1）：

エチレンに由来する構造単位の含量が86.1モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が10.6モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が2.6モル%、5-メチル-5-カルボキシービシクロ〔2.2.1〕-2-ヘプテン含量に由来する構造単位が0.7モル%で、重量平均分子量（M_w）が 16.5×10^4 である特定の官能基含有共重合体。

〔金属化合物〕

（１）金属化合物（B-1）：

シランカップリング剤によって表面処理された水酸化マグネシウム（協和化学社製、品名「キスマ5N」）。

（２）金属化合物（B-2）：

ステアリン酸マグネシウム。

（３）金属化合物（B-3）：

テトラブトキシジルコニウム。

〔高分子化合物〕

（１）ポリエチレン樹脂（C-1）：

MFR（温度190℃、荷重2.16kg）が20g/10minである高密度ポリエチレン樹脂（日本ポリケム社製、品名「ノバテックHDPE HJ490」）。

（2）ポリプロピレン樹脂（C-2）：

MFR（温度230℃、荷重2.16kg）が20g/10minであるポリプロピレン樹脂（チッソ社製、品名「XF9520」）。

[その他添加剤]

老化防止剤（D-1）：

2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート（住友化学工業社製、品名「Sumilizer GS」）。

着色剤（E-1）：

カーボンブラックマスターバッチ（ポリプロピレン樹脂ベース、カーボンブラック含有量30重量%，大日精化工業社製、品名「PPM-77255」）。

〈実施例1〉

特定の官能基含有共重合体（A-1）100重量部、金属化合物（B-1）1.0重量部、金属化合物（B-2）4.5重量部、老化防止剤（D-1）0.3重量部、および着色剤（E-1）1.7重量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー（モリヤマ社製）に投入し、40rpmで20分間混練りした（ずり速度200s⁻¹）。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー（モリヤマ社製）によって造粒し、ペレット化したエラストマー材料を得た。

得られたエラストマー材料のペレットを、電熱加圧プレス成形機（関西ロール社製）によって、金型温度が180℃、加圧加熱時間が10分間、加圧冷却時間が5分間の条件でプレス成形することにより、厚みが2mm、縦幅120mm、横幅120mmのオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを得た。

[エラストマー材料の評価]

得られたエラストマー材料について、流動性の指標として、温度230℃、荷

2 2

重10kgの条件でメルトフローレート（MFR）を測定した。結果を下記表1に示す。

また、得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを用いて、柔軟性の指標としてデュロメータA硬度、ゴム弾性の指標として永久伸び、機械的強度として引張破断強度および引張破断伸び、並びに比重を下記方法により測定すると共に、下記の耐傷付性試験1および耐傷付性試験2を行った。結果を表1に示す。

（1）デュロメータA硬度：JIS-K6253に準拠して測定し、柔軟性の指標とした。

（2）永久伸び：JIS-K6262に準拠して測定し、ゴム弾性の指標とした。

（3）引張破断強度および引張破断伸び：JIS-K6251に準拠して測定した。

（4）比重：JIS-K7112に準拠して測定した。

（5）耐傷付性試験1：東洋精機製作所社製のテーバースクラッチテスターを用い、10gの荷重を掛けた金属爪（材質：タングステンカーバイド）をシート表面上に走査させた。この操作を荷重を10gずつ増加させながら成形シートの表面に傷が付くまで繰り返し、当該成形シートの表面に傷が付いたときの荷重の値を記録した。この試験においては、記録された荷重の値が大きいもの程、耐傷付性に優れていることになる。

（6）耐傷付性試験2：親指の爪によってシートの表面を擦り、その傷付き度合いを下記の基準に従い目視により判定した。

- 1；全く傷がつかない,
- 2；うっすらと傷がつくが直ちに復元して傷がなくなる,
- 3；うっすらと傷がつく,
- 4；深い傷がつく

〈実施例2〉

特定の官能基含有共重合体（A-1）100重量部、金属化合物（B-1）1

・ 5重量部、金属化合物（B-2）6.0重量部、ポリエチレン樹脂（C-1）20重量部、ポリプロピレン樹脂（C-2）7重量部、老化防止剤（D-1）0.3重量部、および着色剤（E-1）1.7重量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー（モリヤマ社製）に投入し、40rpmで20分間混練りした（ずり速度 200 s^{-1} ）。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー（モリヤマ社製）によって造粒し、ペレット化したエラストマー材料を得た。

得られたエラストマー材料のペレットを、電熱加圧プレス成形機（関西ロール社製）によって、金型温度が180℃、加圧加熱時間が10分間、加圧冷却時間が5分間の条件でプレス成形することにより、厚みが2mm、縦幅120mm、横幅120mmのオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを得た。このオレフィン系熱可塑性エラストマーシートの評価を実施例1と同様に行なった。結果を表1に示す。

〈実施例3〉

特定の官能基含有共重合体（A-1）100重量部、金属化合物（B-1）1.5重量部、金属化合物（B-2）6.0重量部、ポリエチレン樹脂（C-1）20重量部、ポリプロピレン樹脂（C-2）7重量部、老化防止剤（D-1）0.3重量部、および着色剤（E-1）1.7重量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー（モリヤマ社製）に投入し、40rpmで20分間混練りした（ずり速度 200 s^{-1} ）。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー（モリヤマ社製）によって造粒し、ペレット化したエラストマー材料を得た。

得られたエラストマー材料のペレットを、射出成形機（日本製鋼所社製、型式「N-100」）によって、射出成形することにより、厚みが2mm、縦幅120mm、横幅120mmのオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを得た。このオレフィン系熱可塑性エラストマーシートの評価を実施例1と同様に行なった。結果を表1に示す。

〈比較例1〉

特定の官能基含有共重合体 (A-1) 100 重量部、老化防止剤 (D-1) 0.3 重量部、および着色剤 (E-1) 1.7 重量部を、それぞれ 230℃ に加熱した 10 L 双腕型加圧ニーダー (モリヤマ社製) に投入し、40 rpm で 20 分間混練りした (ずり速度 200 s^{-1})。その後、得られた溶融状態の塊状の混練物を、180℃、40 rpm に設定したフィーダールーダー (モリヤマ社製) によって造粒し、ペレット化したエラストマー材料を得た。

得られたエラストマー材料のペレットを、電熱加圧プレス成形機 (関西ロール社製) によって、金型温度が 180℃、加圧加熱時間が 10 分間、加圧冷却時間が 5 分間の条件でプレス成形することにより、厚みが 2 mm、縦幅 120 mm、横幅 120 mm のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを得た。このオレフィン系熱可塑性エラストマーシートの評価を実施例 1 と同様に行なった。結果を表 1 に示す。

〔表 1〕

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
成分の配合割合 (重量部)	特定の官能基含有共重合体 (A-1)	100	100	100	100
	金属化合物 (B-1)	1.0	1.5	1.5	—
	金属化合物 (B-2)	4.5	6	6	—
	金属化合物 (B-3)	—	—	—	—
	ポリエチレン樹脂 (C-1)	—	20	20	—
シート	ポリプロピレン樹脂 (C-2)	—	7	7	—
	老化防止剤 (D-1)	0.3	0.3	0.3	0.3
	着色材 (E-1)	1.7	1.7	1.7	1.7
	成形方法	加熱プレス成形	加熱プレス成形	射出成形	加熱プレス成形
	厚み (mm)	2	2	2	2
評価結果	MFR (230℃, 10kg) [g/10min]	7	13	13	1
	デュロメータA硬度	65	78	78	64
	永久伸び [%]	7	6	7	8
	引張破断強度 [MPa]	15.0	15.6	10	8
	引張破断伸び [%]	730	840	580	1000
	比重	0.9	0.9	0.9	0.89
	耐傷付性試験 1 [g]	480	130	100	10
	耐傷付性試験 2	1	1	1	4

表1の結果から明らかなように、実施例1～3に係るオレフィン系熱可塑性エラストマーシートは、耐傷付性、機械的強度およびゴム弾性のいずれにおいても優れたものであることが理解される。

これに対して、比較例1においては、金属イオンにより架橋されていない共重合体であるため、機械的強度、ゴム弾性および耐傷付性が低いものであった。

〈実施例4〉

特定の官能基含有共重合体 (A-1) 100重量部、金属化合物 (B-1) 1.5重量部、金属化合物 (B-2) 6.0重量部、ポリエチレン樹脂 (C-1)

20重量部、ポリプロピレン樹脂(C-2)7重量部、老化防止剤(D-1)0.3重量部、および着色剤(E-1)1.7重量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした(ずり速度 200 s^{-1})。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)によって造粒し、ペレット化したエラストマー材料を得た。

得られたエラストマー材料のペレットを、500mmTダイを取り付けた押出機(服部歯車製作所社製、型式「MG427」、スクリューは、単軸ユニメルトスクリューであって、スクリューのフライト部の長さLとスクリューの直径Dとの比 L/D が26のもの、Tダイリップ厚みは0.5mm)によって、シリンダー内温度が210℃、スクリュー回転数が30rpmの条件で押出成形することにより、厚みが0.05mm、幅500mmのオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを得た。

得られたエラストマー材料のメルトフローレートを実施例1と同様の条件で測定したところ、 $13\text{ g}/10\text{ min}$ であった。

また、得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーシートについて、比重の測定および耐傷付性試験1および耐傷付性試験2を実施例1と同様にして行ったところ、比重の測定結果が0.9、耐傷付性試験1の評価結果が120g、耐傷付性試験2の評価結果が1であった。また、このオレフィン系熱可塑性エラストマーシートの引張破断強度および引張破断伸びをJIS-K7127に準拠して測定したところ、引張破断強度の測定結果が29.1MPa、引張破断伸びの測定結果が510%であった。

〈実施例5〉

窒素置換した200mL二口フラスコに、特定の官能基含有共重合体(A-1)3gと乾燥したトルエン120mLとを加えて80℃にて溶解した。この溶液を室温まで冷却した後、当該溶液に0.5mol/Lの金属化合物(B-3)のトルエン溶液11mLを加え、30分間攪拌した。

得られた混合溶液を、室温にてガラス板上にキャストし、12時間風乾した後

、80℃で4時間真空下で加熱架橋した。その後、ガラス板上に形成された膜を剥離することにより、厚みが210 μm のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを得た。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーシートについて、実施例1と同様にして耐傷付き性試験1および耐傷付き性試験2を行ったところ、耐傷付き性試験1の評価結果が130g、耐傷付き性試験2の評価結果が1であった。

また、得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーシートについて、JIS-K6782に準拠して全ヘイズを測定したところ2%であった。

〈実施例6〉

特定の官能基含有共重合体(A-1)100重量部、金属化合物(B-1)1.5重量部、金属化合物(B-2)6.0重量部、ポリエチレン樹脂(C-1)20重量部、ポリプロピレン樹脂(C-2)7重量部、老化防止剤(D-1)0.3重量部、および着色剤(E-1)1.7重量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした(ざり速度200 s^{-1})。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)によって造粒し、ペレット化したエラストマー材料を得た。

射出成形機(日本製鋼所社製、型式「JSW220E-P2M」)を用い、DSI(Die Slide Injection)工法(プラスチックエージ, 8月号, P74(2002)参照)により、成形温度200℃、金型温度50℃の条件で、ポリプロピレン樹脂(C-2)を射出成形することにより、厚みが20mmで直径が53mmの中空円柱状の基材を作製し、更に、得られたエラストマー材料を成形することにより、基材の一端面上に、厚みが1mmで直径が40mmのオレフィン系熱可塑性エラストマーシートよりなる表層を一体的に形成し、以て、積層体を製造した。

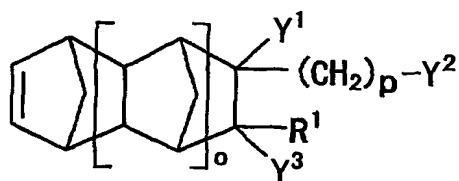
得られた積層体における表層について、実施例1と同様にして耐傷付き性試験1および耐傷付き性試験2を行なったところ、耐傷付き性試験1の評価結果が100g、耐傷付き性試験2の評価結果が1であった。

また、この積層体における表層を基材から剥離しようとしたところ、表層が基材との界面で剥離せずに破壊してしまい、この積層体は、表層と基材との接着性が良好なものであることが確認された。

請 求 の 範 囲

1. エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体と、このオレフィン系ランダム共重合体を架橋するための金属イオンとを含有するエラストマー材料よりなることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマーシート。
2. 官能基を有する不飽和単量体が、下記一般式(1)で表される官能性環状化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーシート。

一般式(1)



[一般式(1)において、 R^1 は、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基または $-COOH$ を示し、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち少なくとも一つは $-COOH$ であり、また、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち2つ以上が $-COOH$ である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物($-CO-(O)-CO-$)であつてもよい。 o は0～2の整数であり、 p は0～5の整数である。]

3. エラストマー材料は、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーおよびゴムから選ばれた高分子化合物、および／または軟化剤をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第1項または請求の範囲第2項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーシート。
4. 厚みが10 μm ～2cmであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至請求

の範囲第3項のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーシート。

5. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第3項のいずれかに記載のエラストマー材料を、押出成形法、カレンダー成型法、溶剤キャスト法、射出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法または加熱プレス法によって成形することを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマーシートの製造方法。

6. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第4項のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーシートよりなる表層を有することを特徴とする積層体。

7. 下層が、ゴム、プラスチック、熱可塑性エラストマー、ガラス、金属、布および木材からなる群から選ばれた材料よりなることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/44, C08L23/08, C08J5/18, B32B25/04//C08L23:26.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/44, C08L23/08, C08L23/26, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-93340 A (Mitsui Du Pont Chemical Kabushiki Kaisha), 26 March, 1992 (26.03.92), Claims; page 2 (Family: none)	1, 3-7
X	JP 296338 A (Mitsui Du Pont Chemical Kabushiki Kaisha), 20 October, 1992 (20.10.92), Claims; Par. No. [0007] (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2004 (05.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 4587304 A (Exxon Research and Engineering Co.), 06 May, 1986 (06.05.86), Claims & JP 62-116607 A Claims & US 4652600 A & US 4737303 A & US 4920179 A & US 5023005 A</p>	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/44、C08L23/08、C08J5/18、B32B25/04
//C08L23:26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/44、C08L23/08、C08L23/26、C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-93340 A (三井・デュポンケミカル株式会社) 1992. 03. 26、特許請求の範囲、p. 2 (ファミリーなし)	1、3-7
X	JP 296338 A (三井・デュポンケミカル株式会社) 1992. 10. 20、特許請求の範囲、【0007】 (ファミリーなし)	1
X	US 4587304 A (Exxon Research and Engineering C o.) 1986. 05. 06、特許請求の範囲	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& JP 62-116607 A、特許請求の範囲	
	& US 4652600 A	
	& US 4737303 A	
	& US 4920179 A	
	& US 5023005 A	